

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

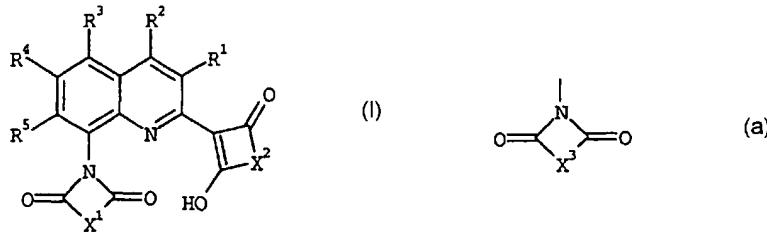
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/00643 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 401/04, C09B 25/00, C09D 11/00
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 57056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07128
- (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmelde datum: 22. Juni 2001 (22.06.2001)
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HE, Jianing [TJ/DE]; Kranichstr. 9, 67069 Ludwigshafen (DE). **SCHRÖCK, Manfred** [DE/DE]; Albertine-Scherer-Str. 6, 67134 Birkenheide (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**, 57056 Ludwigshafen (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
- (30) Angaben zur Priorität: 100 30 780.9 29. Juni 2000 (29.06.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: QUINOPHTHALONE-DERIVATIVE BASED CRYSTALLIZATION MODIFIERS

(54) Bezeichnung: KRISTALLISATIONSMODIFIKATOREN AUF DER BASIS VON CHINOPHTHALONDERIVATEN



**(57) Abstract:** The invention relates to quinophtalone derivatives of the general formula (I), wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>5</sup> independently represent hydrogen, halogen or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl; R<sup>4</sup> represents -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, -CH<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, -CH<sub>2</sub>R<sup>10</sup>, -COOH, -COO<sup>-</sup>N<sup>+</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, -COOR<sup>11</sup>, -COR<sup>11</sup>, -NO<sub>2</sub> or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl; R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> independently represent hydrogen; C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkyl or C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> alkenyl, whose carbon chains can be interrupted by one or more groups -O-, -S-, -NR<sup>12</sup>-, -CO- or -SO<sub>2</sub>- and/or which can be mono- or polysubstituted by hydroxy, halogen, aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy and/or acetyl; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> cycloalkyl, whereby the carbon skeleton can be interrupted by one more groups -O-, -S-, -NR<sup>12</sup>-, -CO- and/or which can be mono- or polysubstituted by hydroxy, halogen, aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy and/or acetyl; dehydroabietyl or aryl; R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> or R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> together represent a 5 to 7 membered cyclic group that contains the nitrogen atom and that may contain further heteroatoms; R<sup>10</sup> represents a group of the formula (a), R<sup>11</sup> represents one of the alkyl groups R<sup>6</sup>; R<sup>12</sup> represents hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl; X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> and X<sup>3</sup> independently represent arylene that may be substituted by halogen, arylsulfonyl or -COR<sup>13</sup> or -CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-; R<sup>13</sup> represents C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkyl or phenyl.

**WO 02/00643 A1**

**(57) Zusammenfassung:** Chinophthalonderivate der allgemeinen Formel (I) mit folgender Bedeutung der Variablen: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup>: unabhängig von einander Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl; R<sup>4</sup>: -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, -CH<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, -CH<sub>2</sub>R<sup>10</sup>, -COOH, -COO<sup>-</sup>N<sup>+</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, -COOR<sup>11</sup>, -COR<sup>11</sup>, -NO<sub>2</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl; R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup>: unabhängig voneinander Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>12</sup>-, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>12</sup>- oder -CO- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; Dehydroabietyl oder Aryl; R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> bzw. R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> zusammen einen das Stickstoffatom enthaltenden, 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten kann; R<sup>10</sup> einen Rest, R<sup>11</sup>: einen der Alkylreste R<sup>6</sup>; R<sup>12</sup>: Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl; X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup>: unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, Arylsulfonyl oder -COR<sup>13</sup> oder -CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO- substituiert sein kann; R<sup>13</sup>: C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Phenyl.



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

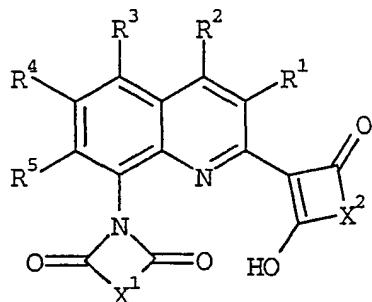
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Kristallisationsmodifikatoren auf der Basis von Chinophthalonederivaten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Chinophthalonederivate der allgemeinen Formel I

10



I

15

20

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹, R², R³ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

25

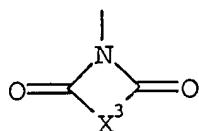
R⁴ -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, -CH<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, -CH<sub>2</sub>R<sup>10</sup>, -COOH, -COO<sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, -COOR<sup>11</sup>, -COR<sup>11</sup>, -NO<sub>2</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

30

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>12</sup>-, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>12</sup>- oder -CO- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; Dehydroabietyl oder Aryl; R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> bzw. R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> zusammen einen das Stickstoffatom enthaltenden, 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten kann;

R<sup>10</sup> einen Rest

45



5

R<sup>11</sup> einen der Alkylreste R<sup>6</sup>;

R<sup>12</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

10

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, Arylsulfonyl oder -COR<sup>13</sup> oder -CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO- substituiert sein kann;

15

R<sup>13</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Phenyl,

und deren Verwendung als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente.

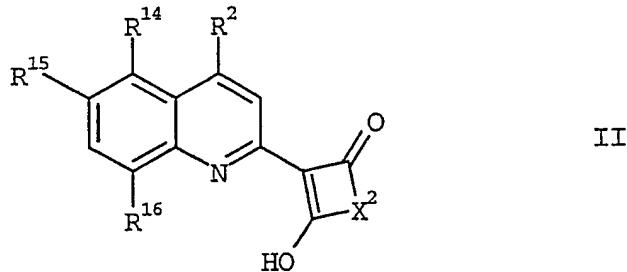
20

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Überführung von Chinophthalonrohpigmenten in eine feinteilige Pigmentform.

Schließlich betrifft die Erfindung Chinophthalonpigmente der allgemeinen Formel II

25

30



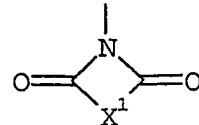
35

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R² Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

einer der Reste R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> einen Rest

40



45

und die anderen Reste R<sup>14</sup> bis R<sup>16</sup> Wasserstoff;

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, Arylsulfonyl oder -COR<sup>13</sup> oder -CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO- substituiert sein  
5 kann;

R<sup>13</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Phenyl,

die isometrische Teilchenform und eine Teilchengröße von 50 bis  
10 200 nm mit einer Breite der Teilchengrößenverteilung von ± 20 nm  
aufweisen, sowie Pigmentzubereitungen, enthaltend

- A) mindestens ein Chinophthalonpigment II und  
15 B) mindestens ein Chinophthalonderivat I,

und deren Verwendung zum Einfärben von Kunststoffen, Lacken,  
Druckfarben, Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern und elektrophotographi-  
schen Tonern.

20 Chinophthalonpigmente stellen aufgrund ihrer Stabilität, insbe-  
sondere ihrer hohen Licht- und Wettgerechtigkeit sowie Hitzebestän-  
digkeit, interessante Gelbpigmente dar. Als besonders wichtiger  
Vertreter dieser Pigmentklasse sei C.I. Pigment Yellow 138 ge-  
25 nannt (vgl. DE-A-17 70 960). Weitere Chinophthalonpigmente sind  
in den DE-A-26 26 271, 26 38 528 und 27 06 872 beschrieben.

Bei der Synthese fallen die Chinophthalonpigmente in grobkristal-  
liner Form mit sehr heterogener Teilchengrößenverteilung an. Zur  
30 Überführung in eine für die Anwendung geeignete, koloristisch  
wertvolle Pigmentform werden diese Rohpigmente daher üblicher-  
weise einer Formierung unterzogen.

Aus der DE-A-23 57 077 ist für diesen Zweck eine Mahlung des Roh-  
35 pigments und anschließende Rekristallisation des Mahlgutes in ei-  
nem organischen Lösungsmittel bekannt, und in der DE-A-27 46 164  
wird eine Naßmahlung in wässriger Suspension in schnelllaufenden  
Rührwerkskugelmühlen durchgeführt.

40 Mit den beschriebenen Methoden wird zwar, zum Teil unter hohem  
Zeitwand, eine Teilchenzerkleinerung und damit eine Verbesserung  
der koloristischen Eigenschaften der Pigmente erreicht, jedoch  
lässt sich die Teilchengröße der erhaltenen Pigmente nur schwer  
steuern, und die Pigmente weisen in der Regel eine für eine Reihe  
45 von Anwendungen, z.B. als Farbmittel in Ink-Jet-Tinten, Farbfil-

tern und elektrophotographischen Tonern, unzureichende, da zu breite Teilchengrößenverteilung auf.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen Nachteilen abzuhelfen und Chinophthalonpigmente mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften, insbesondere auch mit vorteilhaften Teilchengrößenverteilungen, bereitzustellen.

Demgemäß wurden die Chinophthalonderivate der eingangs definierten Formel I und ihre Verwendung als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente gefunden.

Bevorzugte Chinophthalonderivate I sind dem Unteranspruch zu entnehmen.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Überführung von Chinophthalonrohpigmenten in eine feinteilige Pigmentform gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Formierung des Chinophthalonrohpigments in Gegenwart der Chinophthalonderivate I vornimmt.

Schließlich wurden die Chinophthalonpigmente der eingangs definierten Formel II gefunden, die isometrische Teilchenform und eine Teilchengröße von 50 bis 200 nm mit einer Breite der Teilchengrößenverteilung von  $\pm$  20 nm aufweisen, sowie Pigmentzubereitungen, welche

- A) mindestens ein Chinophthalonpigment II und
- 30 B) mindestens ein Chinophthalonderivat I

enthalten, und ihre Verwendung zum Einfärben von Kunststoffen, Lacken, Druckfarben, Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern und elektrophotographischen Tonern gefunden.

Alle in Formel I und den nachfolgend beschriebenen Formeln I, II und III auftretenden Alkylketten und Alkenylketten können geradkettig oder verzweigt sein.

Als Beispiele für Alkylreste seien im einzelnen beispielhaft genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivial-

bezeichnungen und stammen von den nach der OxoSynthese erhaltenen Alkoholen).

Als Beispiele für Alkylreste, deren Kohlenstoffkette durch eine 5 oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>12</sup>-, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann, bzw. für alkoxy- und alkanoylsubstituierte Alkylreste seien folgende Reste aufgeführt:

2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl,  
10 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypipyl, 2- und 3-Ethoxypipyl, 2- und 3-Propoxypipyl, 2- und 3-Butoxypipyl, 2- und 4-Methoxibutyl, 2- und 4-Ethoxibutyl, 2- und 4-Propoxibutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaocetyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaocetyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxibutyl,

15 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;

2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaocetyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaocetyl, 3,7-Dithianonyl, 4,7-Dithiaocetyl, 25 4,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl, 3,6,9-Trithiaundecyl, 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaocetyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaocetyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl, 12-Methyl-3,6,9,12-tetraaza-35 tridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatriadecyl;

Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethylpentan-3-on-1-yl;

40 2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonylethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Buthylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpipyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpipyl, 2- und 3-Propylsulfonylpipyl, 2- und 3-Butylsulfonylpipyl, 2- und 4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl.

Als Beispiele für C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenylreste seien beispielhaft Oleyl, Linoleyl und Linolenyl genannt.

Beispiele für Alkoxyreste sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy und tert.-Butoxy.

Als Cycloalkylreste seien beispielhaft Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl aufgeführt. Heteroatome enthaltende Cycloalkylreste sind z.B. Dioxanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl, Pyrrolidinyl und Piperidinyl.

Arylreste sind beispielsweise Phenyl und 1- und 2-Naphthyl.

Halogen bedeutet insbesondere Chlor oder Brom, wobei Chlor bevorzugt ist.

Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise eine Kette mit bis zu 6 C-Atomen auf und tragen bevorzugt einen oder zwei Substituenten. Beispiele sind: 2-Hydroxyethyl, 2- und 3-Hydroxypropyl, 1-Hydroxyprop-2-yl und 2- und 4-Hydroxybutyl und Benzyl.

Als Beispiele für das Stickstoffatom enthaltende, aus R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> bzw. R<sup>6</sup> bis R<sup>8</sup> gebildete 5- bis 7-gliedrige cyclische Reste, die benzanelliert sein können, seien genannt: Morpholinyl, Pyrrolidinyl, Piperidyl, Pyrryl, Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Triazyl, Chinaldyl, Chinolinyl, Benzoxazolyl, Benzothiazolyl, Benzothiadiazolyl, Benzimidazolyl und Isochinolyl.

Als Beispiele für Arylenreste und substituierte Arylenreste X<sup>1</sup> bis X<sup>3</sup> seien 1,2-Phenylen, Tetrachlor- und Tetrabrom-1,2-phenylen, 1,2-Naphthylen, 2,3-Naphthylen, 1,8-Naphthylen und 2,2'-Biphenylen aufgeführt, wobei 1,2-Phenylen und Tetrachlor-1,2-phenylen bevorzugt sind.

35

Acylreste sind zum Beispiel Acetyl, Propionyl, Butyryl und Benzyl.

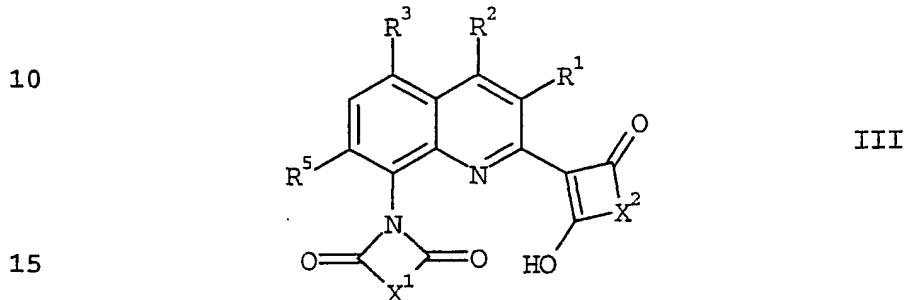
Geeignete Alkoxycarbonylreste sind beispielsweise Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxy carbonyl und Hexoxycarbonyl.

Beispiele für Acylreste sind Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, Butylcarbonyl und Pentylcarbonyl.

45

Als Beispiele für Arylsulfonylreste seien insbesondere Phenylsulfonyl und substituiertes Phenylsulfonyl wie p-Tolylsulfonyl, p-Chlorphenylsulfonyl und p-Bromphenylsulfonyl genannt.

- 5 Zur Herstellung der Chinophthalonderivate I geht man vorteilhaft von den Chinophthalonen der allgemeinen Formel III



aus.

- 20 Durch Umsetzung der Chinophthalone III mit Oleum können die Chinophthalonderivate der Formel I, in der  $R^4 - SO_3H$  bedeutet, erhalten werden.

Zweckmäßigerweise wird für diese Sulfonierung ein Oleum verwendet, das einen Schwefeltrioxidengehalt von 0,1 bis 65 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 25 Gew.-%, aufweist.

- 30 Die Menge an Oleum ist an sich nicht kritisch. Da das Oleum gleichzeitig als Lösungsmittel dient, sollte mindestens so viel Oleum eingesetzt werden, daß die Lösung rührbar bleibt. Üblicherweise kommen 1 bis 10 g, bevorzugt etwa 3 bis 7 g, Oleum je g Chinophthalon III zum Einsatz.

Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel bei 0 bis 200°C, vorzugsweise bei 50 bis 100°C.

Die Reaktionszeit kann 1 bis 20 h betragen. Im allgemeinen ist die regioselektiv erfolgende Sulfonierung in etwa 6 h beendet.

- 40 Die Isolierung des Produkts erfolgt üblicherweise nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches in Eiswasser durch Abfiltrieren.

Durch weitere Umsetzung mit Aminen oder quartären Ammoniumsalzen können die sulfonierten Chinophthalonderivate I in die entsprechenden Ammoniumsalze I überführt werden ( $R^4: -SO_3^- N^+R^6R^7R^8R^9$ ), die das Kristallwachstum stärker hemmen als die sulfonierten Chi-

nophthalonderivate I und außerdem die Bildung eines besonders gut dispergierbaren Pigments bewirken.

Als Amine kommen primäre, sekundäre und tertiäre Amine in Be-  
5 tracht. Die sekundären und tertiären Amine können jeweils gleiche oder verschiedene Alkylgruppen enthalten. Geeignet sind bei-  
spielsweise auch Fettamine mit linearen, hydrierten oder ungesät-  
tigten Alkylresten. Insbesondere kürzere Alkylreste mit bis zu 6  
10 C-Atomen können auch verzweigt sein und/oder bis zu 2 Substituen-  
ten aus der bevorzugten Gruppe Hydroxy, Acetyl, Methoxy, Ethoxy,  
Chlor und Brom tragen.

Beispiele für besonders bevorzugte Amine und Ammoniumsalze sind Stearylamin, Methyldistearylamin, Dimethylstearylamin und Dehy-  
15 droabietylamin und Dimethyldistearylammouniumsalze.

Die Ammoniumsalzbildung kann auf allgemein übliche Weise in orga-  
nischen Lösungsmitteln, Wasser oder wäßrig/organischen Medium  
vorgenommen werden. Geeignete Umsetzungstemperaturen liegen in  
20 der Regel bei 20 bis 100°C. Das Produkt kann ebenfalls durch Ab-  
filtrieren isoliert werden.

Das Ammoniumsalz kann jedoch auch erst bei dem erfindungsgemäßen, eine Mahlung und eine Rekristallisation umfassenden Pigmentfor-  
25 mierungsverfahren erzeugt werden, indem etwa äquimolare Mengen des Sulfochinophthalonderivates I und des Amins bzw. Ammoniumsal-  
zes bei einem der beiden Formierungsschritte zugegeben werden.

Die Herstellung von Chinophthalonderivaten der Formel I, in der R<sup>4</sup>  
30 -SO<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> bedeutet, kann vorteilhaft durch Sulfochlorierung und anschließende Amidierung erfolgen.

Zur Sulfochlorierung des Chinophthalons III wird üblicherweise Chlorsulfösäure eingesetzt. Zweckmäßigerweise setzt man das er-  
35 haltene Produkt zusätzlich noch mit Thionylchlorid um, um sicher-  
zustellen, daß alle Sulfosäuregruppen in das Säurechlorid über-  
führt worden sind.

Die Menge an Chlorsulfösäure ist ebenfalls an sich nicht kri-  
40 tisch. Um jedoch rührbare Lösungen zu erhalten, werden üblicher-  
weise 1 bis 10 g, vorzugsweise etwa 4 g, Chlorsulfösäure je g  
Chinophthalon III verwendet.

In der Regel wird diese Reaktion bei 80 bis 180°C, bevorzugt bei  
45 100 bis 130°C, durchgeführt und dauert etwa 1 bis 20 h, vorzugs-  
weise etwa 2 h.

Wird das Produkt nachträglich noch mit Thionylchlorid umgesetzt, so wird das erhaltene Reaktionsgemisch zweckmäßigerweise auf etwa 70 bis 80°C abgekühlt, und dann werden im allgemeinen 0,3 bis 1 g, insbesondere 0,4 bis 0,7 g, Thionylchlorid je g Chinophthalon III 5 zugegeben.

Nach einer weiteren Reaktionszeit von in der Regel 0,5 bis 2 h kann das regioselektiv monosulfochlorierte Produkt nach Hydrolyse in Eiswasser durch Abfiltrieren isoliert werden. Üblicherweise 10 wird es dann ohne vorherige Trocknung der Amidierung zugeführt. Die Amidierung wird mit einem primären oder einem sekundären Amin durchgeführt. Bevorzugt werden die oben aufgeführten Amine für die Umsetzung verwendet.

15 Vorzugsweise wird die Amidierung in annähernd neutralem, wäßrigem Medium vorgenommen. Um einen pH-Wert von etwa 7 einzuhalten, empfiehlt es sich in Gegenwart eines Puffers, z.B. Natriumacetat, zu arbeiten.

20 Üblicherweise wird die Amidierung bei einer Temperatur von 0 bis 20°C vorgenommen und dauert etwa 0,5 bis 5 h, insbesondere 1 bis 2 h.

Die Chinophthalonderivate der Formel I, in der R<sup>4</sup> -CH<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> oder 25 -CH<sub>2</sub>R<sup>10</sup> bedeutet, können durch Methylamidierung der Chinophthalone III in einer Tscherniac-Einhorn-Reaktion erhalten werden.

So lassen sich die bevorzugten Phthalimidomethylchinophthalone I durch Umsetzung mit Paraformaldehyd und Phthalimid in konzentrierte 30 Schwefelsäure, die 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 Gew.-%, Schwefeltrioxid enthalten kann (0,1 bis 10 gew.-%iges, bevorzugt 3 gew.-%iges, Oleum), herstellen.

In der Regel werden 0,05 bis 0,2 g, vorzugsweise 0,06 bis 0,1 g, 35 Paraformaldehyd und 0,1 bis 0,3 g, bevorzugt 0,2 bis 0,25 g, Phthalimid je g Chinophthalon III eingesetzt.

Die Menge an Schwefelsäure bzw. Oleum ist an sich nicht kritisch. Im allgemeinen kommen 1 bis 10 g, insbesondere etwa 5 g, je g 40 Chinophthalon III zum Einsatz.

Zweckmäßigerweise geht man bei dieser Umsetzung verfahrenstechnisch so vor, daß man Schwefelsäure bzw. Oleum vorlegt, Phthalimid und Paraformaldehyd abwechselnd zugibt und nach einer Reaktionszeit von etwa 0,5 bis 2 h bei 40 bis 60°C das Chinophthalon 45

10

III zusetzt und das Gemisch dann etwa 2 bis 5 h bei 80 bis 120°C reagieren läßt.

Die Isolierung des Produkts erfolgt üblicherweise nach Hydrolyse 5 des Reaktionsgemisches in Wasser durch Abfiltrieren.

Die Chinophthalonderivate der Formel I, in der R<sup>4</sup>-COR<sup>11</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, können durch übliche Friedel-Crafts-Acylierung bzw. Friedel-Crafts-Alkylierung des Chinophthalons III er-10 halten werden. Chinophthalonderivate der Formel I, in der R<sup>4</sup>-COOH oder -COOR<sup>11</sup> bedeutet, sind durch Friedel-Crafts-Acylierung von III und anschließende Umsetzung mit Wasser bzw. Alkoholen erhältlich. Die eine Nitrogruppe als Substituenten R<sup>4</sup> tragenden Chinophthalonderivate I sind schließlich durch Nitrierung der Chinoph-15 thalone III zugänglich.

Die Chinophthalonderivate I eignen sich hervorragend als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente. Sie ermöglichen eine Überführung des Rohpigments in eine für die Anwendung geeig-20 nete, feinteilige Pigmentform mit enger Teilchengrößenverteilung.

Besondere Bedeutung haben sie als Kristallisationsmodifikatoren für Chinophthalonpigmente, bevorzugt für Chinophthalonpigmente 25 der eingangs definierten Formel II, besonders bevorzugt für Chinophthalonderivate der Formel II, in der R<sup>2</sup>, R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> Wasserstoff bedeuten, und ganz besonders bevorzugt für C.I. Pigment Yellow 138.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Überführung von Chinophthalonrohpigmenten in eine feinteilige Pigmentform wird die Formierung des Rohpigments in Gegenwart eines oder mehrerer Chinophthalonderivate I vorgenommen.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man das bei der Synthese anfallende Rohpigment einer Mahlung, vorzugsweise in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln, unterzieht und das erhaltene Mahlgut anschließend in Gegenwart des Chinophthalonderivates I in einem organischen Lösungsmittel oder 40 einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser rekristallisiert.

Eine zweite bevorzugte Variante besteht darin, bereits die Mahlung in Gegenwart des Chinophthalonderivates I vorzunehmen und 45 das erhaltene Mahlgut anschließend in einem organischen Lösungs-

mittel oder einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser zu rekristallisieren.

Selbstverständlich kann man das Chinophthalonderivat I auch in 5 Teilportionen in unterschiedlichen Phasen des Formierungsprozesses zugeben.

Schließlich kann die Mahlung auch direkt in Gegenwart eines rekristallisierend wirkenden Lösungsmittels, z.B. von C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen, Glykolen, Glykolethern und Phthalsäuredialkylestern, insbesondere Phthalsäurediethylester und vor allem Phthalsäuredimethylester, vorgenommen werden. In diesem Fall kann der nachfolgende Rekristallisationsschritt unterbleiben.

15 Im allgemeinen werden 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, Chinophthalonderivat I, bezogen auf das Rohpigment, eingesetzt.

Die Mahlung kann in einer Kugelmühle, Schwingmühle, Planetenmühle 20 oder Rührwerkskugelmühle durchgeführt werden. Geeignete Mahlkörper sind z.B. Eisenkugeln, Silicium/Aluminium/Zirkonoxidperlen, Glasperlen, Achatkugeln und Sandkörner, die Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 cm aufweisen können.

25 Vorzugsweise wird so lange gemahlen, bis das Mahlgut eine mittlere Primärteilchengröße < 30 nm aufweist. Dementsprechend beträgt die Mahldauer üblicherweise 10 bis 60 h, insbesondere 30 bis 50 h.

30 Für die anschließende Rekristallisation kann eine Vielzahl von organischen Lösungsmitteln verwendet werden.

Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole insbesondere mit bis zu 10 C-Atomen, Etheralkohole, Ether, Ketone, Carbonsäuren insbesondere 35 mit bis zu 4 C-Atomen, Carbonsäureamide, Carbonsäureester sowie alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Lösungsmittel eingesetzt werden. Als Beispiele seien im einzelnen genannt:

40 Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Hexanol, Isohexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Benzylalkohol und 2-Phenylethanol;

12

Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- und -butylether und Diethylen-glykolmonomethyl- und -ethylether;

Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Diisobutylether,  
5 Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylenglykoldimethyl- und -diethyl-ether;

Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylbutylketon,  
Diethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Cyclo-  
10 pentanon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon, Acetophenon und Pro-  
piophenon;

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure;

15 Formamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylacetamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylpropionsäureamid und N-Methylpyrrolidon;

Phthalsäuredimethylester und Phthalsäurediethylester;

20 Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Naphthalin und Methyl-naphthalin.

25 Bevorzugt werden für die Rekristallisation solche Lösungsmittel verwendet, die sich bei der Aufarbeitung leicht entfernen lassen, z.B. durch Auswaschen mit Wasser, azeotrope Destillation mit Wasser, Wasserdampfdestillation oder durch Trocknen des gesamten Ansatzes (beispielsweise durch Abdestillieren des Lösungsmittels).

30 Besonders bevorzugt werden solche Lösungsmittel eingesetzt, die einen Siedepunkt  $\leq 150^{\circ}\text{C}$  haben und sich unzersetzt und rückstands-frei verdampfen lassen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanole, Ketone wie Methyl-ethylketon, Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan und Kohlenwas-  
35 serstoffe wie Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol und deren Gemische, wobei Xylol und Toluol ganz besonders bevor-zugt sind.

Die Menge an Lösungsmittel ist im allgemeinen nicht kritisch und  
40 kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. In der Regel kom-men 3 bis 6 g, vorzugsweise 4 bis 5 g, Lösungsmittel je g Mahlgut zum Einsatz.

Üblicherweise nimmt man die Rekristallisation bei einer Tempera-tur von 25 bis 140°C, insbesondere 60 bis 100°C, vor.  
45

## 13

Die Rekristallisation kann unter Dispergieren des Mahlgutes im Lösungsmittel oder auch durch einfaches Verweilenlassen des Mahlgutes im Lösungsmittel erfolgen. Bevorzugt wird die Mischung aus Mahlgut und Lösungsmittel gerührt.

5

Die Dauer des Rekristallisationsschritts hängt von der Temperatur und dem Lösungsmittel ab. In der Regel ist die Rekristallisation in 1 bis 10 h beendet.

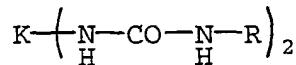
- 10 Mithilfe des erfindungsgemäßen Formierungsverfahrens kann die mittlere Teilchengröße der erhaltenen Chinophthalonpigmente gezielt über die Menge an Chinophthalonderivat I variiert und auf den jeweils gewünschten Wert im Bereich von 50 bis 100 nm mit einer Breite der Teilchengrößenverteilung von  $\pm$  20 nm eingestellt  
15 werden.

Die Bildung besonders feinteiliger Chinophthalonpigmente wird unterstützt, wenn bei der Formierung (bei der Mahlung und/oder der Rekristallisation) weitere Pigmenthilfsmittel zugesetzt werden.

20

Besonders geeignet sind hierbei Additive auf Basis substituierter Harnstoffe, die durch doppelte Addition von Aminen an Aryldiisocyanate erhältlich ist. Bevorzugt sind dabei die aus der DE-A-29 06 111 bekannten Harnstoffderivate der Formel

25



- 30 in der K 1,5-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylenmethan und R C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxypropyl oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>-O-R<sup>1</sup> sowie R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder Phenyl und n 1 bis 4 bedeuten. Als Beispiel für ein bevorzugtes Hilfsmittel sei das durch Addition von 2 mol 3-Octoxypropylamin an Naphtha-  
35 lin-1,5-diisocyanat erhaltene Produkt genannt.

Die auf diese Weise erhaltenen Pigmentzubereitungen enthalten diese Hilfsmittel als Komponente (C) vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Chinophthalonpigment (A).

40

- Die beim erfindungsgemäßen Formierungsverfahren erhaltenen Chinophthalonpigmente und dementsprechend die ebenfalls erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen, die (A) mindestens ein Chinophthalonpigment und (B) mindestens ein Chinophthalonderivat (B) enthalten, zeichnen sich durch ihre hervorragenden koloristischen und rheologischen Eigenschaften sowie Echtheiten, insbesondere durch hohe Transparenz, hohe Farbstärke und hohen Glanz, leichte

## 14

Dispergierbarkeit und einwandfreie Überlackier-, Lösungsmittel- und Wetterechtheit, aus. Bei Anwendung in Alkyd/Melamin-Einbrennlacken werden üblicherweise folgende koloristische Eigenschaften erreicht: Hue: 82 bis 86°; Helligkeit L ≥ 80; Chroma C ≥ 90;

5 Transparenz, gemessen in Streu-Delta-E, ≤ 95 bis etwa 40.

Sie eignen sich vorteilhaft zur Einfärbung einer Vielzahl von Anwendungsmedien, z.B. von Kunststoffen, lösungsmittelhaltigen und wasserbasierenden Lacken und aufgrund ihrer Transparenz vor allem 10 auch von Druckfarben, die bei allen gängigen Druckverfahren, z.B. im Offsetdruck, Tiefdruck, Verpackungsdruck, Blechdruck und Textildruck, zum Einsatz kommen können.

Insbesondere können sie aufgrund ihrer Feinteiligkeit auch in 15 Ink-Jet-Tinten, Farbfiltern und elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, z.B. Ein-, Zwei- und Mehrkomponentenpulvertonern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern und Spezialtonern (vgl. z.B. US-A-5 607 804 und 5 620 820), eingesetzt werden.

20 Selbstverständlich können sie dabei auch in Kombination mit weiteren Farbmitteln, z.B. mit Mono- und Diazo- und Isoindolinpigmenten wie C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 139 und 185, zum Einsatz kommen.

25

Beispiele

A) Herstellung erfindungsgemäßer Chinophthalonderivate I

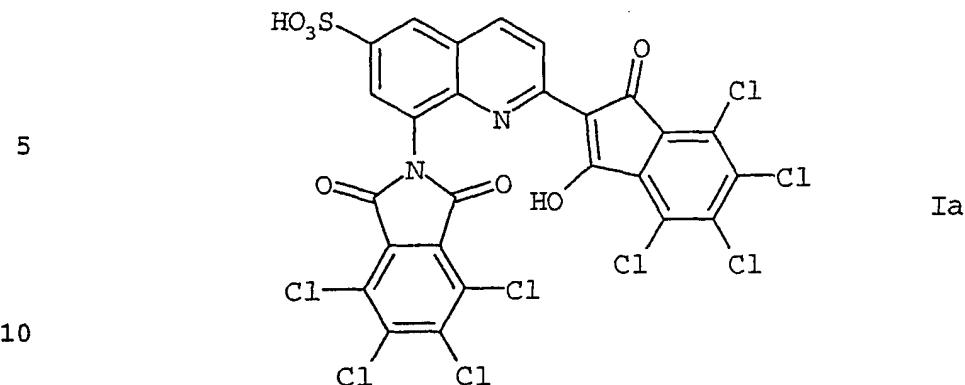
30 Beispiel 1

100 g C.I. Pigment Yellow 138, hergestellt gemäß Beispiel 1 der DE-A-17 70 960, wurden portionsweise unter Rühren in 500 g auf etwa 10°C gekühltes 11 gew.-%iges Oleum eingetragen. Das Gemisch 35 wurde dann auf 90°C erhitzt und 6 h bei dieser Temperatur gerührt.

Nach Abkühlen auf 25°C wurde das Reaktionsgemisch in 500 g Wasser gegeben. Das auf diese Weise ausgefällte Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser sulfatfrei gewaschen und im Vakuumtrockenschrank 40 bei 90°C getrocknet.

Es wurden 108,8 g des Chinophthalonderivates Ia

15



als dunkelgelbes Pulver erhalten, was einer Ausbeute von 98% entspricht.

Analytische Daten:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

20 N: 3,6/3,6; S: 4,1/4,0;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ ):  $\delta = 8,1; 8,18; 8,47; 8,61$  ppm.

Beispiel 2

25 Zu einem Gemisch aus 200 g Wasser und 20 g des Chinophthalonederivates Ia aus Beispiel 1 wurden 43,65 g einer 33 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Ditalgfettdimethylammoniumchlorid (Arquad® HC, Akzo Chemicals) unter Rühren zugetropft. Die Suspension wurde dann auf 70°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt.

30

Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 90°C getrocknet.

35 Es wurden 27,4 g des Ditalgfettdimethylammoniumsalzes Ib als gelbes Pulver erhalten, was einer Ausbeute von 79% entspricht.

Beispiel 3

25,5 g Phthalimid und 7,4 g Paraformaldehyd wurden unter Röhren 40 abwechselnd in kleinen Portionen bei 25°C in 560 g 3,6 gew.-%iges Oleum eingetragen. Das Gemisch wurde dann auf 50°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 g eines, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhaltenen C.I. Pigment Yellow 138 wurde das Gemisch auf 100°C erhitzt und weitere 3 h bei dieser 45 Temperatur gerührt.

16

Dann wurde das Reaktionsgemisch in 3500 g Wasser gegeben und 30 min bei 60°C gerührt. Das auf diese Weise ausgefällte Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuumtrockenschränk bei 90°C getrocknet.

5

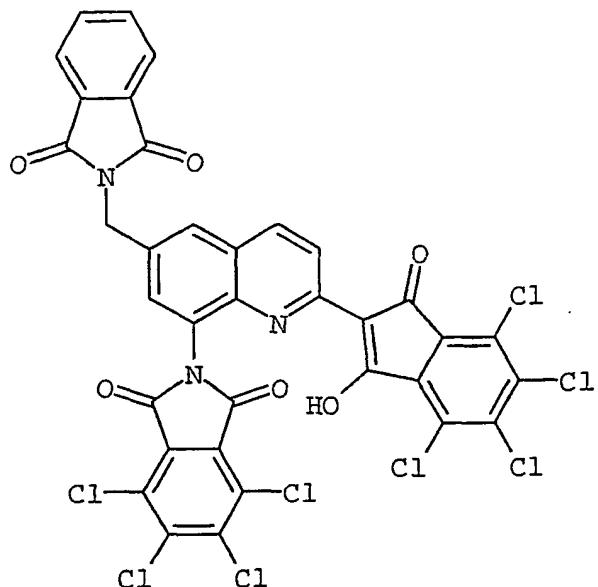
Es wurden 121,2 g des Chinophthalonderivates Ic

10

15

20

Ic



25 als goldgelbes Pulver erhalten, was einer Ausbeute von 99% entspricht.

Analytische Daten:

30 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

N: 4,9/4,9; Cl: 33,3/32,4.

#### Beispiel 4

35 a) Ein Gemisch aus 1200 g Chlorsulfinsäure und 200 g eines, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhaltenen C.I. Pigment Yellow 138 wurde auf 120°C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf ≤ 80°C und anschließender Zugabe von 123 g Thionylchlorid wurde weitere 30 min bei 80°C gerührt.

40

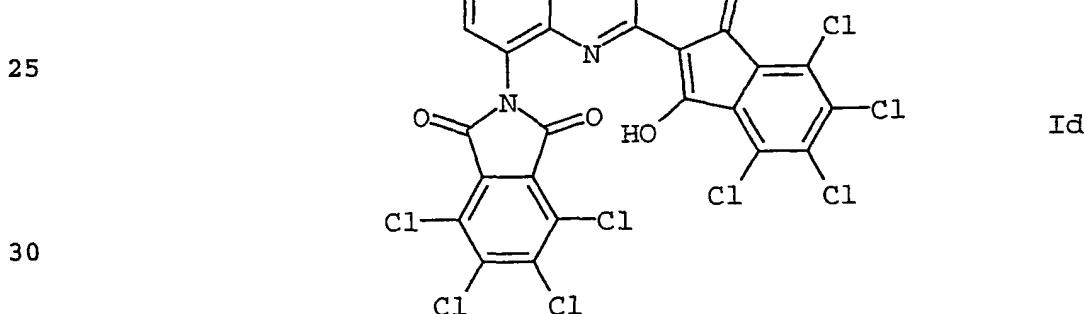
Nach Abkühlen auf 25°C wurde das Reaktionsgemisch in 3500 g Eis/Wasser-Gemisch gegeben, wobei so viel Eis nachgesetzt wurde, daß die Temperatur nicht über 3°C stieg.

45

Nach 15minütigem Nachröhren wurde das ausgefällte Produkt abfiltriert, mit Wasser sulfatfrei gewaschen und ohne Trocknen weiter umgesetzt.

- 5 b) Ein Gemisch aus 1000 g Eis/Wasser-Gemisch und 614 g des wasserfeuchten Produkts aus Schritt a) (Gehalt etwa 18,5%) wurde auf < 2°C abgekühlt. Der pH-Wert des Gemisches wurde durch Zugabe von ca. 8 g Natriumcarbonat auf 8,7 eingestellt. Anschließend wurde eine mit 8,15 g Eisessig auf einen pH-Wert von 7 eingestellte Mischung von 29 g Tridecylamin und 100 g Wasser in 30 min unter Röhren zugetropft. Der dabei auf 5,7 fallende pH-Wert wurde durch Zugabe von Natriumcarbonat auf 7 eingestellt.
- 10 15 Nach einstündigem Nachröhren wurde das Produkt abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 90°C getrocknet.

20 Es wurden 131 g des Chinophthalonderivates Id



35 als gelbes Pulver erhalten, was einer Ausbeute von 95% entspricht.

Analytische Daten:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):  
40 C: 49,0/49,5; N: 4,4/4,4; Cl: 29,7/30,4.

B) Herstellung und Anwendung erfindungsgemäßer Pigmentzubereitungen

45 Beispiel 5 bis 26

## Variante A

In einer Schwingmühle (11 Volumen) wurden 100 g C.I. Pigment Yellow 138 in Form des gemäß Beispiel 1 der DE-A-17 70 960 erhaltenen Rohpigments mit ca. 1900 g Eisenkugeln (Durchmesser 2 cm) 40 h auf einem Schwingbock geschüttelt.

Ein Gemisch aus 97 g des Mahlgutes, x g des Chinophthalonderivates I, y g des Amins A und 300 g Xylol wurde dann 5 h bei 65°C geführt. Das Lösungsmittel wurde anschließend bei 120°C im Vakuum abdestilliert, und das Produkt wurde bis zum Erreichen eines Xylolgehaltes < 0,1% getrocknet.

## Variante B

15

Die Mahlung wurde analog Variante A durchgeführt, jedoch wurden 97 g des Rohpigments in Gegenwart von x g des Chinophthalonderivates I gemahlen.

20 Das erhaltene Mahlgut wurde analog Variante A unter Zusatz von y g des Amins A in Xylol rekristallisiert.

Bei beiden Varianten wurde das formierte Pigment anschließend pulverisiert und geprüft.

25

In allen Fällen zeigte das erhaltene, formierte C.I. Pigment Yellow 138 bei elektronenmikroskopischer Untersuchung eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) im Bereich von 50 bis 100 nm mit einer Breite der Teilchengrößenverteilung von  $\pm$  20 nm.

30

Das jeweils erhaltene Pigment war sehr leicht in allen Anwendungsmedien dispergierbar. Bei Einarbeitung in einen Alkyd/Melamin-Einbrennlack wurde ein transparenter, sehr grünstichiger, brillanter Gelbfarnton erhalten.

35

Einzelheiten zu diesen Versuchen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Dabei wurden folgende Bezeichnungen verwendet:

40 Amin A1: Ditalgfettdimethylammoniumchlorid (Arquad HC, Akzo Chemicals)

Amin A2: Ditalgfettmethylamin (Armeen® M2HT, Akzo Chemicals)

Amin A3: Dehydroabietylamin (Amine D, Hercules)

45

Tabelle 1

Bsp	Variante	x g	Chinophthalon- derivat I	y g	Amin A
5	A	1,5	Ia	-	-
	B	1,5	Ia	-	-
	A	3	Ia	-	-
	B	3	Ia	-	-
10	A	3	Ib	-	-
	B	3	Ib	-	-
	A	3	Ic	-	-
	B	3	Ic	-	-
15	A	3	Id	-	-
	B	3	Id	-	-
	A	1,8	Ia	1,2	A1
	B	1,8	Ia	1,2	A1
	A	1,8	Ia	1,2	A2
	B	1,8	Ia	1,2	A2
	A	1,8	Ia	1,2	A3
	B	1,8	Ia	1,2	A3
20	A	3	Ia	3	A1
	B	3	Ia	3	A1
	A	3	Ia	3	A2
	B	3	Ia	3	A2
	A	3	Ia	3	A3
25	B	3	Ia	3	A3

## C) Herstellung von Ink-Jet-Tinten

## Beispiel 27

30 15 g der Pigmentzubereitung aus Beispiel 5, 10 g eines Dispergiermittels D auf Basis eines oxalkylierten Phenols, das in der US-A-4 218 218 als Dispergiermittel 13 beschrieben ist, 5 g 1,2-Propylenglykol und 0,5 g einer 10 gew.-%igen Lösung von 35 1,2-Benzothiazolin-3-on in wäßrigem Propylenglykol (Biozid E1) wurden mit vollentsalztem Wasser zum Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt und in einer Mühle angeteigt.

40 Zur Endeinstellung (4 gew.-%ige Zubereitung) wurden 26,7 g der erhaltenen Mischung mit 3 g Triethylenglykolmonobutylether, 5 g Polyethylenglykol ( $M_w$  400 g/mol), 6 g Polytetrahydrofuran 250 ( $M_w$  250 g/mol, BASF), 6 g Glycerin, weiteren 0,4 g Biozid E1, 0,5 g eines Netzmittels F auf Basis eines zunächst ethoxylierten und dann propoxylierten 2-(3-Hydroxypropyl)heptamethyltrisiloxans (11 mol EO/5 mol PO) und 1 g Harnstoff versetzt, mit Wasser bis zu einem Gesamtgewicht von 100 g aufgefüllt, gemischt und über ein

20

Sieb mit einer Porengröße von 1 µm filtriert.

Beispiel 28 und 29

5 Die Ink-Jet-Tinten der Beispiele 28 und 29 wurden analog Beispiel 27 hergestellt.

Weitere Angaben zu den erhaltenen Ink-Jet-Tinten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei den Prozentangaben handelt es sich je-  
10 weils um Gew.-%. Biozid E2 bedeutet eine 20 gew.-%ige Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-on in wäßrigem Ethylenglykol.

Tabelle 2

	Ink-Jet-Tinte		
	Bsp. 27	Bsp. 28	Bsp. 29
Pigmentzub. Bsp. 5	4%	2%	4,5%
Dispergiermittel D	2,7%	1,3%	3%
Polytetrahydrofuran 250	6%	6%	6%
Glycerin	6%	6%	6%
1,2-Propylenglykol	1,4%	0,7%	1,5%
Triethylenglykolmono-butylether	3%	5%	5%
Polyethylenglykol 400	5%	4%	4%
Harnstoff	1%	1%	1%
Netzmittel F	0,5%	0,5%	-
Biozid E1	0,4%	0,07%	0,15%
Biozid E2	-	0,4%	0,4%
vollentsalztes Wasser	70%	75,03%	70,45%
Gesamt	100%	100%	100%

30

35

40

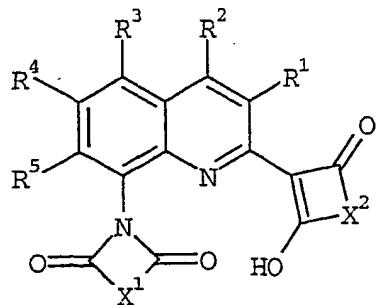
45

## Patentansprüche

## 1. Chinophthalonderivate der allgemeinen Formel I

5

10



I

15

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹, R², R³ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

20

R⁴ -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R⁶R⁷R⁸R⁹, -SO<sub>2</sub>NR⁶R⁷, -CH<sub>2</sub>NR⁶R⁷, -CH<sub>2</sub>R<sup>10</sup>, -COOH, -COO<sup>-</sup> N<sup>+</sup>R⁶R⁷R⁸R⁹, -COOR<sup>11</sup>, -COR<sup>11</sup>, -NO<sub>2</sub> oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

25

R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff; C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>12</sup>-, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl,

30

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann;

C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>12</sup>- oder -CO- unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Ace-

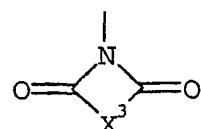
35

tyl substituiert sein kann; Dehydroabietyl oder Aryl; R⁶ und R⁷ bzw. R⁶, R⁷ und R⁸ zusammen einen das Stickstoffatom enthaltenden, 5- bis 7-gliedrigen cyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten kann;

40

R<sup>10</sup> einen Rest

45



22

R<sup>11</sup> einen der Alkylreste R<sup>6</sup>;

R<sup>12</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

5 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, Arylsulfonyl oder -COR<sup>13</sup> oder -CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO- substituiert sein kann;

10 R<sup>13</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Phenyl.

2. Chinophthalonderivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

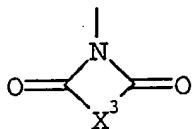
15 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff;

R<sup>4</sup> -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> N<sup>+</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, -CH<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> oder -CH<sub>2</sub>R<sup>10</sup>

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff;

20 C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR<sup>12</sup>-, -CO- oder -SO<sub>2</sub>- unterbrochen sein kann und das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann; Cyclohexyl; Dehydroabietyl oder Aryl;

25 R<sup>10</sup> einen Rest



R<sup>12</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

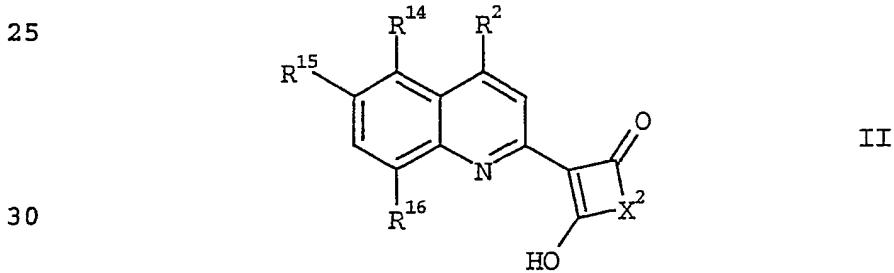
35 X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> 1,2-Phenylen, das bis zu 4 Halogenatome als Substituenten tragen kann;

X<sup>3</sup> Arylen, das durch Halogen, Arylsulfonyl oder -COR<sup>13</sup> oder -CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO- substituiert sein kann;

40 R<sup>13</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Phenyl.

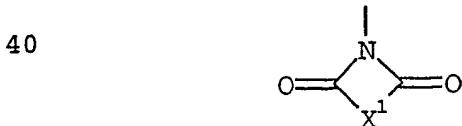
3. Verwendung von Chinophthalonderivaten der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 als Kristallisationsmodifikatoren für organische Pigmente.

4. Verfahren zur Überführung von Chinophthalonrohpigmenten in eine feinteilige Pigmentform, dadurch gekennzeichnet, daß man die Formierung des Chinophthalonrohpigments in Gegenwart eines oder mehrerer Chinophthalonderivate der Formel I gemäß  
5 Anspruch 1 oder 2 vornimmt.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Synthese anfallende Chinophthalonrohpigment einer Mahlung in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln unterzieht und das erhaltene Mahlgut anschließend in Gegenwart des Chinophthalonderivates in einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel und Wasser rekristallisiert.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Synthese anfallende Chinophthalonrohpigment einer Mahlung in Gegenwart des Chinophthalonderivates unterzieht und das erhaltene Mahlgut anschließend in einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel  
20 und Wasser in der Wärme unterzieht.
7. Chinophthalonpigmente der allgemeinen Formel II



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 35 R² Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;  
einer der Reste R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ einen Rest



- 45 und die anderen Reste R¹⁴ bis R¹⁶ Wasserstoff;

24

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> unabhängig voneinander Arylen, das durch Halogen, Arylsulfonyl oder -COR<sup>12</sup> oder -CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO- substituiert sein kann;

5 R<sup>12</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Phenyl,

die isometrische Teilchenform und eine Teilchengröße von 50 bis 200 nm mit einer Breite der Teilchengrößenverteilung von ± 20 nm aufweisen.

10

8. Pigmentzubereitungen, enthaltend

A) mindestens ein Chinophthalonpigment der Formel II gemäß Anspruch 7 und

15

B) mindestens ein Chinophthalonderivat der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2.

9. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 8, die, bezogen auf das  
20 Chinophthalonpigment (A), 1 bis 10 Gew.-% des Chinophthalon-  
derivates (B) enthalten.

10. Verwendung von Chinophthalonpigmenten gemäß Anspruch 7 und  
25 deren Zubereitungen gemäß Anspruch 8 oder 9 zum Einfärben von  
Kunststoffen, Lacken, Druckfarben, Ink-Jet-Tinten, Farbfil-  
tern und elektrophotographischen Tonern und Entwicklern.

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
al Application No  
PC/EP 01/07128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07D401/04 C09B25/00 C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 26 26 271 A (TEIJIN LTD) 23 December 1976 (1976-12-23) cited in the application * Auswahl, siehe 'gegebenenfalls substituiert', Überlappung mit Anspruch 7 * the whole document ---	1-10
X	DE 26 38 528 A (TEIJIN LTD) 3 March 1977 (1977-03-03) cited in the application * siehe Anspruch 1, Ring A kann mit C1-C4 substituiert sein, Überlappung mit Anspruch 7 * the whole document ---	1-10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  18 October 2001	Date of mailing of the international search report  25/10/2001
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Stellmach, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l	Application No
PL . . .	01/07128

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 17 70 960 A (BASF LUDWIGSHAFEN) 13 January 1972 (1972-01-13) cited in the application * siehe Anspruch 1, Überlappung mit Anspruch 7 * the whole document ---	1-10
X	DE 27 06 872 A (TEIJIN LTD) 25 August 1977 (1977-08-25) cited in the application * Anspruch 1 überlappt mit Anspruch 7 * the whole document ---	7-10
Y	EP 0 335 237 A (BASF AG) 4 October 1989 (1989-10-04) * siehe Anspruch 1, Rest eines Chinophthalons * the whole document ---	1-10
Y	WO 97 46623 A (BASF AG ;HALDER UWE (DE); LEITER HERBERT (DE); SIEGEL BERND (DE);) 11 December 1997 (1997-12-11) * siehe Ansprüche 1,6,7 * the whole document ---	1-10
Y	WO 98 32802 A (CIBA GEIGY AG) 30 July 1998 (1998-07-30) * siehe Anspruch 4, S.55, Formel XIVb * the whole document ---	1-10
P, X	WO 01 27206 A (MATSUZAKI YORIAKI ;KOHGO OSAMU (JP); OKUMA TADASHI (JP); FUJII KEN) 19 April 2001 (2001-04-19) * siehe Definition von X8 * the whole document -----	1-10
X	& EP 1 138 723 A (MITSUI CHEMICALS) 19 April 2001 (2001-04-19) the whole document -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte P(	Application No 01/07128
------------	----------------------------

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 2626271	A	23-12-1976		JP 1187225 C JP 51146543 A JP 58013578 B JP 1187226 C JP 51146544 A JP 58013579 B JP 1183671 C JP 51147544 A JP 58012904 B CA 1078833 A1 DE 2626271 A1 FR 2314226 A1 GB 1520944 A US 4077960 A		20-01-1984 16-12-1976 14-03-1983 20-01-1984 16-12-1976 14-03-1983 27-12-1983 17-12-1976 10-03-1983 03-06-1980 23-12-1976 07-01-1977 09-08-1978 07-03-1978
DE 2638528	A	03-03-1977		JP 1237432 C JP 52126423 A JP 59010391 B JP 1187241 C JP 52029836 A JP 58013580 B JP 1218474 C JP 52029823 A JP 58051025 B CA 1071212 A1 DE 2638528 A1 FR 2348250 A1 GB 1526874 A IT 1065819 B US 4067870 A		31-10-1984 24-10-1977 08-03-1984 20-01-1984 07-03-1977 14-03-1983 17-07-1984 07-03-1977 14-11-1983 05-02-1980 03-03-1977 10-11-1977 04-10-1978 04-03-1985 10-01-1978
DE 1770960	A	13-01-1972		DE 1770960 A1 CH 515303 A FR 2013610 A5 GB 1225336 A US 3622583 A		13-01-1972 15-11-1971 03-04-1970 17-03-1971 23-11-1971
DE 2706872	A	25-08-1977		JP 1230079 C JP 52098757 A JP 59001300 B JP 53000228 A JP 1289371 C JP 53041324 A JP 60012373 B JP 53045329 A JP 53052538 A CA 1079283 A1 DE 2706872 A1 FR 2341321 A1 GB 1570822 A IT 1076900 B US 4150025 A		19-09-1984 18-08-1977 11-01-1984 05-01-1978 14-11-1985 14-04-1978 01-04-1985 24-04-1978 13-05-1978 10-06-1980 25-08-1977 16-09-1977 09-07-1980 27-04-1985 17-04-1979
EP 0335237	A	04-10-1989		DE 3810958 A1 DE 58902316 D1 EP 0335237 A2 ES 2045226 T3 JP 1289879 A		12-10-1989 29-10-1992 04-10-1989 16-01-1994 21-11-1989

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l	Application No
PCT, ...	01/07128

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9746623	A	11-12-1997	DE	19622485 A1		11-12-1997
			DE	19647600 A1		20-05-1998
			DE	19650251 A1		10-06-1998
			AU	3168597 A		05-01-1998
			WO	9746623 A1		11-12-1997
			EP	0912638 A1		06-05-1999
			JP	2000511954 T		12-09-2000
			US	6117224 A		12-09-2000
WO 9832802	A	30-07-1998	AU	6210998 A		18-08-1998
			DE	69800715 D1		23-05-2001
			DE	69800715 T2		09-08-2001
			WO	9832802 A1		30-07-1998
			EP	0968250 A1		05-01-2000
			JP	2001513119 T		28-08-2001
			US	6274728 B1		14-08-2001
WO 0127206	A	19-04-2001	EP	1138723 A1		04-10-2001
			WO	0127206 A1		19-04-2001

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte      als Aktenzeichen  
PC, Li 01/07128

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D401/04 C09B25/00 C09D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 26 26 271 A (TEIJIN LTD) 23. Dezember 1976 (1976-12-23) in der Anmeldung erwähnt * Auswahl, siehe 'gegebenenfalls substituiert', Überlappung mit Anspruch 7 * das ganze Dokument ---	1-10
X	DE 26 38 528 A (TEIJIN LTD) 3. März 1977 (1977-03-03) in der Anmeldung erwähnt * siehe Anspruch 1, Ring A kann mit C1-C4 substituiert sein, Überlappung mit Anspruch 7 * das ganze Dokument ---	1-10 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. Oktober 2001	25/10/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Stellmach, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte	ries Aktenzeichen
PC	01/07128

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 17 70 960 A (BASF LUDWIGSHAFEN) 13. Januar 1972 (1972-01-13) in der Anmeldung erwähnt * siehe Anspruch 1, Überlappung mit Anspruch 7 * das ganze Dokument ---	1-10
X	DE 27 06 872 A (TEIJIN LTD) 25. August 1977 (1977-08-25) in der Anmeldung erwähnt * Anspruch 1 überlappt mit Anspruch 7 * das ganze Dokument ---	7-10
Y	EP 0 335 237 A (BASF AG) 4. Oktober 1989 (1989-10-04) * siehe Anspruch 1, Rest eines Chinophthalons * das ganze Dokument ---	1-10
Y	WO 97 46623 A (BASF AG ;HALDER UWE (DE); LEITER HERBERT (DE); SIEGEL BERND (DE);) 11. Dezember 1997 (1997-12-11) * siehe Ansprüche 1,6,7 * das ganze Dokument ---	1-10
Y	WO 98 32802 A (CIBA GEIGY AG) 30. Juli 1998 (1998-07-30) * siehe Anspruch 4, S.55, Formel XIVb * das ganze Dokument ---	1-10
P, X	WO 01 27206 A (MATSUZAKI YORIYAKI ;KOHGO OSAMU (JP); OKUMA TADASHI (JP); FUJII KEN) 19. April 2001 (2001-04-19) * siehe Definition von X8 * das ganze Dokument & EP 1 138 723 A (MITSUI CHEMICALS)	1-10
X	19. April 2001 (2001-04-19) das ganze Dokument ---	1-10

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte	les Aktenzeichen
PC, L	01/07128

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2626271	A 23-12-1976	JP 1187225 C JP 51146543 A JP 58013578 B JP 1187226 C JP 51146544 A JP 58013579 B JP 1183671 C JP 51147544 A JP 58012904 B CA 1078833 A1 DE 2626271 A1 FR 2314226 A1 GB 1520944 A US 4077960 A		20-01-1984 16-12-1976 14-03-1983 20-01-1984 16-12-1976 14-03-1983 27-12-1983 17-12-1976 10-03-1983 03-06-1980 23-12-1976 07-01-1977 09-08-1978 07-03-1978
DE 2638528	A 03-03-1977	JP 1237432 C JP 52126423 A JP 59010391 B JP 1187241 C JP 52029836 A JP 58013580 B JP 1218474 C JP 52029823 A JP 58051025 B CA 1071212 A1 DE 2638528 A1 FR 2348250 A1 GB 1526874 A IT 1065819 B US 4067870 A		31-10-1984 24-10-1977 08-03-1984 20-01-1984 07-03-1977 14-03-1983 17-07-1984 07-03-1977 14-11-1983 05-02-1980 03-03-1977 10-11-1977 04-10-1978 04-03-1985 10-01-1978
DE 1770960	A 13-01-1972	DE 1770960 A1 CH 515303 A FR 2013610 A5 GB 1225336 A US 3622583 A		13-01-1972 15-11-1971 03-04-1970 17-03-1971 23-11-1971
DE 2706872	A 25-08-1977	JP 1230079 C JP 52098757 A JP 59001300 B JP 53000228 A JP 1289371 C JP 53041324 A JP 60012373 B JP 53045329 A JP 53052538 A CA 1079283 A1 DE 2706872 A1 FR 2341321 A1 GB 1570822 A IT 1076900 B US 4150025 A		19-09-1984 18-08-1977 11-01-1984 05-01-1978 14-11-1985 14-04-1978 01-04-1985 24-04-1978 13-05-1978 10-06-1980 25-08-1977 16-09-1977 09-07-1980 27-04-1985 17-04-1979
EP 0335237	A 04-10-1989	DE 3810958 A1 DE 58902316 D1 EP 0335237 A2 ES 2045226 T3 JP 1289879 A		12-10-1989 29-10-1992 04-10-1989 16-01-1994 21-11-1989

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intc  
les Aktenzeichen  
P... 01/07128

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9746623	A	11-12-1997	DE	19622485 A1		11-12-1997
			DE	19647600 A1		20-05-1998
			DE	19650251 A1		10-06-1998
			AU	3168597 A		05-01-1998
			WO	9746623 A1		11-12-1997
			EP	0912638 A1		06-05-1999
			JP	2000511954 T		12-09-2000
			US	6117224 A		12-09-2000
WO 9832802	A	30-07-1998	AU	6210998 A		18-08-1998
			DE	69800715 D1		23-05-2001
			DE	69800715 T2		09-08-2001
			WO	9832802 A1		30-07-1998
			EP	0968250 A1		05-01-2000
			JP	2001513119 T		28-08-2001
			US	6274728 B1		14-08-2001
WO 0127206	A	19-04-2001	EP	1138723 A1		04-10-2001
			WO	0127206 A1		19-04-2001